

粘胶纤维制造新技术和新工艺

〔苏〕E.M.莫基列夫斯基等 著

駱成明 蔣听培 等 译

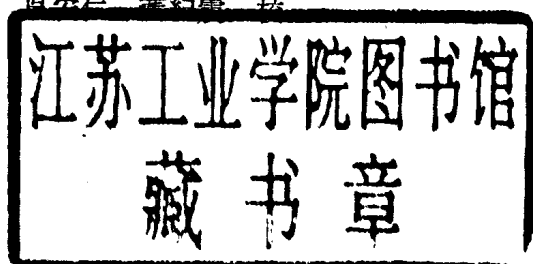
中国财政经济出版社

粘胶纤维制造新技术和新工艺

[苏] E.M.莫基列夫斯基等 著

駱成明 蔣昕培 合譯
方佩穎 徐 熾

吳安仁 葉紅霞 校



中国财政经济出版社

1962年·北京

粘胶纤维制造新技术

〔苏〕B.M.莫基列夫斯基等

骆成明 蒋昕培 合译
方佩颖 徐 熾
吴宏仁 董纪震 校

*

中国财政经济出版社出版
(北京永安路18号)

北京市书刊出版业营业许可證 字

中国财政经济出版社印

新华书店北京发行所
各地

787 × 1092毫米1/32 • 6¹²

1962年9月第1版

1962年9月北京第1次印刷

印数: 1~1,150 定价: (10)0.83元

统一书号: 15166·102

內 容 提 要

本書收集了有关粘胶纖維制造新技术和新工艺方面的十五篇論文，全部选譯自苏联1959年到1961年的“化学纖維”杂志。其中有的論文全面地論述了最近几年世界各国在粘胶纖維生产上的新成就，并指出了今后发展的方向。有一些論文比較詳細地介紹了各种表面活性剂和变性剂在粘胶纖維生产中的作用和使用經驗。还有一些論文分別对制取高强度粘胶帘子綫、用連續法制取粘胶人造絲和如何使用連續浸漬設備等作了深入的探討和介紹。这些对我国粘胶纖維生产部門都有一定的参考价值。

本書可供我国粘胶纖維专业的技術人員、科学研究人員和高中等紡織学校化学纖維专业的师生等参考。

目 录

关于粘胶纖維生产中新技术与新工艺的幾個問題·····	(3)
表面活性剂在粘胶纖維生产中的应用·····	(18)
連續浸漬設備的使用經驗·····	(40)
用棉絨漿制取粘胶纖維·····	(53)
√ 論制取高强度粘胶帘子綫的一些問題·····	(60)
用木漿制取高强度粘胶纖維的研究·····	(76)
連續法制取粘胶人造絲·····	(92)
粘胶人造絲高速連續成形法·····	(109)
粘胶人造絲在連續紡絲机上加速脫硫的方法·····	(119)
√ 温度与熟成度对粘胶結構及纖維成形过程的影响·····	(130)
√ 粘胶纖維成形条件对其結構和性能的影响·····	(141)
胺类对粘胶纖維成形过程的影响·····	(174)
羟乙基胺类对粘胶纖維成形过程的影响·····	(183)
聚乙二醇对粘胶纖維成形过程的影响·····	(188)
論粘胶纖維的变性·····	(198)

关于粘胶纖維生产中新技术与新工艺 的几个问题

E.M. 莫基列夫斯基

在各种具有不同特性的、珍贵的合成纖維已經大量出現的今天，对决定粘胶纖維生产发展的技术經濟条件的研究，是值得引起化学纖維工业工作者注意的重要問題。

对提高以纖維素为原料的纖維的質量及繼續改善其工艺上的技术經濟指标的可能性进行客观分析后可知，粘胶纖維在化学纖維生产計划中所占的优势地位不是暫时的，而且完全可以肯定，这种纖維在很长时期內仍会占有相当大的比重。

目前福的生纖維的强度是实际能达到的最大强度。这种纖維属于再生水化纖維素纖維，它是由稳定的纖維素醋酸酯經皂化而制得的，其时纖維素中大分子的整列度有显著提高。这种纖維的实际断裂强度已达到80~85千米，即接近于120~130 公斤/平方毫米，几乎没有一种合成纖維能达到这么高的强度。

文献中介绍的纖維素纖維变性新方法，特别是用胺处理来提高延伸度的方法，可以提高福的生纖維的延伸度，而目前这种纖維的延伸度还没有超过5~6%。具有微结构的福的生纖維的例子，仅仅說明了在大力提高以纖維素为原料的纖維的强度方面获得了初步成就，已能使这种纖維的强度在一定程度上接近于理論上可能达到的强度。可以設想，有可能制成强度超过20克/縲（断裂长度为180千米），即大于

260公斤/平方毫米的水化纖維素纖維。

对比一下粘胶短纖維生产和卡普隆纖維生产（目前它是工业法生产的合成纖維中最便宜的一种）的技术經濟指标，可以看到，在最近几年內，卡普隆纖維的成本仍将为粘胶纖維的1.5~2倍。卡普隆纖維工厂的建設投資，同样也要比粘胶纖維厂高出一半。

当然，以上进行的对比，并不包含要在某种程度上延緩合成纖維生产发展的涵义。合成纖維的出現为化学纖維生产的发展开辟了新紀元。但从以上所作的对比中，可以看出粘胶纖維生产繼續扩大的远景。

在采用化学纖維的最重要的工业部門中，例如在輪胎工业中，粘胶帘子綫的断裂强度高达50千米以上，这种最新技术成就能足以保証这种纖維的优势地位。

本文提出的下列問題，將說明粘胶纖維生产的技术及工艺方面的現代化水平。

漿 粕 的 質 量

在最近几年內，用于人造纖維生产的漿粕原料的質量已有很大提高，特別是在粘胶帘子綫强度的提高方面已超过了預計的成就。目前，在高純度和高度均一的，以及反应性能很好的特种牌号的木漿中， α -纖維素的含量已达到97~98%。

有些牌号的漿粕的聚合度接近于500，因此可以在不采用老化的情况下直接进行碱纖維素的黃化。这种漿粕具有很高的反应性能，它的指标是：NaOH为11%，CS₂約为40%（按全苏人造纖維科学研究院的方法）。虽然这种漿粕的聚合度很低，但其 α -纖維素的含量仍达到94~95%。利用具有

上述性質的漿粕制取粘膠，其工藝過程可大為縮短。

為了提高反應性能及加速老化過程，可在漿粕中加入少量催化劑，特別是鈷鹽及錳鹽。加入少量的這種添加物，能顯著地提高漿粕的加工性能。

雖然木漿的質量已經能達到很高的指標，但用以製備高強力纖維的基本的漿粕原料之一仍然是棉絨漿。在蘇聯，利用這種漿粕具有很大的意義，因為蘇聯有相當豐富的棉花資源。棉絨漿的明顯優點之一是它的化學組成的純度高，這對制取結構高度均一的纖維有着很重要的意義。

必須指出，由於在國際市場上棉絨漿的價格常受暫時因素的影響而不够穩定，因此在國外採用棉絨漿來生產粘膠帘子綫的比重受到了很大的限制。

掌握特種牌號的高質量木漿及棉絨漿的生產是蘇聯工業中的迫切任務，而這種漿粕可以大大提高粘膠纖維的物理-機械指標。

不僅要考慮到制取粘膠纖維所需要的主要原料的質量問題，同樣還要考慮到用於人造纖維生產的鹼、硫酸和其他化學品的純度。因為這對制取結構均一的纖維，以及採用小孔徑（0.05毫米）噴絲頭有着特殊的意義。

粘 膠 的 製 備

在粘膠製備方面，古典式的基本工藝設備的性能已有了提高。近年來，連續浸漬和鹼纖維素老化的方法也有了相當大的進展。

實現漿粕連續浸漬後，對鹼纖維素進行壓榨的設備，主要型式已知的有下列幾種。

1. 鹼纖維素的浸漬及壓榨均是成片狀進行的；

2. 散浆状碱纖維素的压榨是在真空过滤机上进行的;

3. 散浆状碱纖維素的压榨是在装有臥式或立式螺杆的套筒内进行的;

4. 散浆状碱纖維素首先在两网带間进行預压, 最后又在两压輥間进行压榨;

5. 散浆状碱纖維素在两压輥間进行压榨, 而該压輥面上刻有引走榨液的沟槽。

到目前为止, 連續浸漬压榨設備的共同缺点是, 很难制得有固定組成的碱纖維素, 以及有些浆粕中的小纖維將随同压榨碱液一起流走。因此减少浆粕中短纖維含量的問題应特別注意, 这些短纖維还包含有大量的杂质 (树脂、多縮戊糖), 而这种杂质能降低粘胶浆粕的質量。

在某些新的連續浸漬設備中, 均匀压榨問題已得到很好的解决。

連續浸漬設備的生产能力每昼夜可达30吨, 并能在劳动力花費較少的情况下, 保証碱对浆粕均匀的作用, 保証能溶解于碱液中的低分子組分从浆粕中充分地溶出。同时必須注意到, 粘胶中半纖維素的含量还取决于供回收碱液用的透析机的数量。

加速碱纖維素老化过程的措施受到了极大的重視。众所周知, 在有些工厂中把在間歇式粉碎机內的碱纖維素加热至 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$, 以加速碱纖維素的老化过程。这一过程可借装有順序控制的温度自动調节器来进行調节, 它可使温度符合要求, 因而使制得粘胶的粘度較为均匀。

最近, 老化过程中所通用的使碱纖維素不断前移的老化鼓, 已被装有螺旋攪拌器以推进碱纖維素前移的固定式机器所代替。这种机器的外廓尺寸小, 而体积利用率較高。

近年来，在某些国外的工厂中采用碱纖維素在称料箱中用蒸汽直接加热的方法，使碱纖維素在 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 下經受短期的老化后，再在称料箱中受空气冷却，由此以加速老化过程。

黄化过程应在松散的碱纖維素經過适当冷却后进行，黄化开始温度可允許定得稍高些。

在許多粘胶纖維工厂里，黄化过程是在加入所需 CS_2 全量的 $2/3$ 的情况下进行的，其余的 CS_2 則加在溶解机中。这种方法能降低 CS_2 的消耗量，并且制得的粘胶具有較高的熟成度指标。

纖維素黃酸酯尽可能地在較低的温度下进行溶解。为此可另設置冷却设备，粘胶則在該冷却设备中进行循环而得到冷却。

充分連續化是制取粘胶最有前途的方法，然而，在苏联某些工厂内还采用BA机制取粘胶。虽然用BA机制取粘胶还并不是很完善，但还可以进一步改进。特别是在BA机中纖維素的浸漬及碱纖維素冷却的进程能在真空下进行，这是很有意义的。在这种情况下，由于水分的蒸发，松散的碱纖維素的温度下降得較快。

业已指出，采用聚合度为 500 的浆粕原料是有前途的，采用这种浆粕可省去裂解过程，同时可不必在太高的温度下进行浸漬。

加里宁联合厂及卡明斯克联合厂对在BA机中制取粘胶的工艺过程的各个不同阶段进行了許多有成效的研究，这些研究使黄化时 CS_2 的消耗显著降低（达 α -纖維素的32%），并在提高粘胶質量的同时，縮短了工艺周期。

采用棉絨浆及 α -纖維素含量較高的浆粕是很有发展前途

的，它們能弥补BA机上不进行碱纖維素的压榨的缺点。

为了防止腐蝕作用及避免鉄質进入粘胶，机器宜采用不銹鋼制造。

必須指出，国外的研究工作者在近年来也特別注意在同一机器內制取粘胶的工艺方法。紡絲用的粘胶准备流程以及所采用机器的型式和以前已有所不同。在許多工厂里采用了縮短粘胶熟成時間的措施。有些工厂中曾采用了粘胶的分段加热，因而把粘胶熟成的時間縮短至6小时；在这种情况下，熟成間中粘胶的貯存量将显著减少。

众所周知，混合机的結構同样也需能保証粘胶的不断前移。

粘胶的連續脫泡法已在生产中普遍采用。用于連續脫泡的设备类型很多，但这些设备的連續脫泡都是在高度真空下，在粘胶层很薄的情況下进行的。要达到这种真空度需采用蒸汽喷射組合成的特設真空泵。在苏联的一个工厂里已設置了这种連續脫泡的设备，这一设备是由全苏人造纖維科学研究院設計的。

粘胶过滤的方法及过滤设备的改进正在进行試驗。目前过滤仍普遍采用板框式过滤机，只是它們的結構稍有改变而已。采用由长纖維棉花所制得的未經漂白的过滤材料比較适宜，因为这种过滤材料的一面带有絨毛。同样也可采用过氯乙烯及片状浆粕作为过滤材料。提高粘胶質量可大量節約过滤材料，在某些工厂內，生产一吨纖維約可节省1平方米的过滤材料。

关于粘胶質量的鉴定，除了它的过滤性能外，还普遍采用測定粘胶透明度，以及測定粘胶中凝胶块的大小及数量等各种方法。为了提高粘胶的透明度及改善其紡絲性能，可在

其中加入表面活性剂。

纖維的成形

提到粘胶纖維的成形問題，首先必須指出在制取高强力粘胶纖維方面的成就。

用于生产帘子綫的粘胶纖維的断裂强度，实践中已达45~55千米。由这种纖維加拈制成的帘子綫的公支数为5.45/2，其加拈結構为 $Z=480$ 及 $S=420$ 。在干燥状态下，当断裂延伸度的指标相当高时（14~16%），其所具的强度約为48千米。这种纖維在許多国家已进行大量生产。

現在已可以确定制取具有以上指标的高强力粘胶纖維的基本工艺条件。

它的基本条件之一是采用特种的木浆或棉絨浆为原料。这种浆粕除了具有高的純度以外，其大分子的鏈长还应是十分均匀的。遺憾的是，到目前为止，还没有可以用来測定纖維素多分散性的简单的分析方法。纖維素硝酸酯的分級方法，因为很复杂，故只能在研究工作中应用。虽然纖維素用磷酸分級的方法不够精确，但它仍有一定的现实意义。

在凝固浴中，纖維成形的条件是决定能否制取高强力粘胶纖維的重要的先决因素。这些成形的条件能使纖維結構的均一性获得提高。这种高强力粘胶纖維和普通粘胶纖維的不同之点在于：普通粘胶纖維的横断面有心及皮层的区别；結構均一的高强力帘子綫纖維横断面的全部面积中則有和皮层完全一样的結構。

纖維均匀的特征是分子結構很細，也就是說，它与由纖維素大分子长鏈所組成的排列紧密的結構单元以及和紧密区域有联系的整列較差部分的分布情况及其大小有关。必須指

出，虽然在研究中为此目的也采用間接的方法，但現有的各种分析法还不可能获得纖維素材料微晶結構的全部特征。

提高粘胶纖維强度方面的研究的基础是要保証下述条件：纖維素再生过程减慢，以及纖維素大分子整列的时间因素和它的物理化学状态的正确結合。

为此可在凝固浴中减少硫酸的含量和提高硫酸鋅的含量，并添加变性剂，借助于它来調节纖維素黃酸酯的分解速度及纖維的微結構。新成形纖維的抽伸常常是分几个阶段进行的。为了增加大分子的整列度，一般抽伸度应提高至 100 % 或更高。

提高纖維物理-机械性能的因素之一是提高浆粕的聚合度，为此最好采用低浓度的（按 α -纖維素含量計）更稳定的粘胶。同时为了降低粘胶的結構粘度及創造纖維橫断面內纖維素較均匀的再生条件，粘胶的温度应接近于凝固浴的温度，并应尽可能地采用具有小孔径的噴絲头。这首先应提高对粘胶純度的要求，因此在噴絲头前需装置具有小直径的多孔滤网。为了制取强度高于50千米的纖維，亦可运用借分子間組成化学鍵的方法以使纖維素大分子之間加强联結的原理。为了保証粘胶的純度，必須采用不銹鋼制的粘胶管道。

当然，用于制取这种纖維的粘胶的脫泡应该很充分，为此在某些工厂中采用了粘胶多級脫泡的方法。

粘胶帘子綫的成形及后处理在新建或扩建的工厂中主要采用的是連續式紡絲机，在这种机器上纖維的干燥是在金属載具上进行的。

因此高強力帘子綫常常是由于松弛不完全而很容易回縮（在水中当纖維浸湿的情况下以及在自由状态下干燥时），回縮率約为 4 ~ 9 %。这种纖維在經過浸湿并在自由状态下

重行干燥时，它的强度会有一些降低，而延伸度会有所提高。

必須指出，高强力粘胶纖維生产的新工艺能保証制得具有足够高的断裂延伸度的指标的纖維，虽然它的松弛过程是不够完全的。

除纖維按垂直方向运动的連續式机器以外，纖維作水平方向运动的連續式机器也已被广泛采用，这种机器是从制取束状短纖維的后处理机和制取銅氨絲的机器得到启发而設計成的。它是用干燥鼓进行干燥的，这种鼓的结构和織物的烘干滚筒的形式很相似。

臥式机器所占生产面积大，同时在这种机器上纖維是浸在热溶液中进行后处理的，該热溶液可用来在抽伸后給纖維以“定形”。若在整个后处理工艺过程中正确地选择絲条的张力，則上述后处理方法有可能使纖維的物理-机械指标得到某些改善。

由于在成形速度减慢的情况下，易于保証制取高强力纖維时的必需条件，現在在某些工厂中絲条是成双地在滚筒上不断向前移动的，这有可能使紡絲部位的数量加倍以及相应地减低成形的速度，而机器的生产能力并不降低。同时还必須指出，在某些工厂中高强力帘子綫是在不降低成形速度的情况下制得的。

在帘子綫用的連續式紡絲机结构的簡化方面已进行了許多工作，并已創制了一种单层的小型連續式紡絲机組。这种机組是按照全苏人造纖維科学研究所提出的技术规范由卡尔·馬克思工厂制成，并将在加里宁联合厂中进行試驗。

短 纖 維

近年来，在短纖維生产方面，联合机組的生产能力已有显著提高，日产已可达到30吨。联合机組的紡絲部分是借增加噴絲头小孔的数量来提高其生产能力的。目前噴絲头上的孔数已增至12000~20000个。把噴絲头孔数增至40000~50000的試驗工作正在进行。为了保证这种机器具有正常的成形条件，凝固浴部分采用了另一种結構形式。在某些机器上，每一紡絲部位的凝固浴是实行单独循环的。同时也正在进行研究在封閉管內进行短纖維成形的办法。

以前主要是对短纖維絲束进行二硫化碳的回收。但现在机械制造厂已制造出了一种回收槽，在这种槽中，二硫化碳的回收是对已切断的短纖維进行的。为了减少回收工序的道数，可把纖維引入碱性介質中以进行回收。

至于短纖維（不論是束状或者切断状）后处理的机器，外国机械制造工厂所生产的联合机組，其結構目前沒有任何重大改变。

同时必須指出，后处理过程，特别是束状短纖維的后处理过程还有更完善的形式，現在苏联正在进行这方面的研究，并即将完成。

近几年来，短纖維的干燥設備有了很大改进，并且干燥机的結構也簡化了，因而生产能力有了很大提高，它們的技术經濟指标也已得到改善。鼓式干燥机与生产能力高的帘式干燥机都是很好的机器。这种鼓式干燥机能使短纖維成层地留在鼓的表面上，并借在鼓內造成的真空度使水分吸除。但遺憾的是，在短纖維的干燥过程中，还没有能采用其他工业部門在干燥过程中的技术上的新成就。在短纖維生产日益发展

的形势下，就需要研究更先进的短纖維干燥方法。

生产重量不同的短纖維絲束的方法是很有发展前途的，这种絲束可以用来快速制得紗綫。在各資本主义国家內，这些方法在工业上尚未找到广泛的应用，这是因为它們現有的生产能力还没有能得到充分利用的緣故。

現有的切断絲束的各种方法各有其一定的特点。

在苏联一工厂內已开始生产竹节纖維（жгута с периодическими утонениями），这在制取紗綫时可简化不少工艺过程。此法尚未普遍采用，不过它有很大的发展前途。必須增加竹节纖維的品种，为此必須設計及制造出相应的机器，同样也要扩大这种类型的短纖維生产及加工的規模。

低重量短纖維絲束的生产及加工方法也具有一定的意义，和这相类似的方法在日本已普遍采用。

必須把苏联工业部門职工的注意力集中在拟定生产及加工短纖維絲束的完善的简化方法方面。这样才能使紡織厂在現有的生产面积上大大增加短纖維紗綫的产量，并且降低纖維加工的劳动消耗量及其成本。

利用在纖維素纖維变性处理方面所获得的成就来提高短纖維的質量是有很大大前途的。纖維变性处理的成就是依靠纖維素官能团的性能的改变来实现的。这些方法已經在改善棉纖維性質方面得到实际应用。現在对纖維素纖維的变性处理已普遍地开展了研究，并已获得有效的成果。

短纖維成形时，对在粘胶中加入其他天然或合成高聚物，以改善粘胶短纖維的性質应引起注意。苏联在这方面的正在成功地进行着。

在采用特殊上油处理，改善短纖維加工前的性能和它的

使用性能方面也获得了很大的效果。这种上油处理可以改善纖維的摩擦系数及纖維之間的抱合力。改变紡絲机的导絲路綫也能显著地提高纖維的强度。

采用高强度短纖維是很有前途的。由于在生产高强度帘子綫方面所取得的成就，高强度短纖維的生产中已不存在多大的困难。但必須指出，上述纖維的生产方法不是依据帘子綫的生产方法拟定出来的，在某些情况下有其独立性，例如采用酸含量极低的凝固浴成形即是。

在談到粘胶短纖維时，不能不指出苏联的研究人員在粘胶碱浴法成形方面所进行的研究工作，这种碱浴是由碳酸氢鈉及硫酸鈉組成的。

全苏人造纖維科学研究所拟定的这个方法有可能大大减少在粘胶纖維生产中排除毒气方面的困难。

粘 胶 人 造 絲

現在無論是筒管法或离心法都可以制得符合要求的任何支数的粘胶人造絲。然而，从技术-經濟方面来考虑，在分配人造絲品种时，絕大部分的高支数人造絲以醋酸法生产較為适宜。

不能把工作停留在仅仅为了增加卷装的尺寸和改进机器設備的形式方面。应当指出，在制取粘胶人造絲方面的基本成就之一，就是掌握了高速度的成形方法，在某些采用筒管法生产的企业中，紡絲速度达到了 130~140 米/分。用高速成形所制得絲的質量与普通速度所制得的相比并无差別。

当然，在提高成形速度的情况下，为了使絲的卷繞結構良好，需要相应地增加无級变速器的行程次数，并要求改善其結構。